



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :</b>  <b>C08K 3/08, B32B 27/20</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 93/10174</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 27. Mai 1993 (27.05.93)		
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"><tr><td style="width: 50%; vertical-align: top;"><b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b>     PCT/EP92/02546 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b>     6. November 1992 (06.11.92) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 41 37 139.9     12. November 1991 (12.11.91) DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Glasuritstraße 1, Postfach 61 23, D-4400 Münster (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> KRAUSE, Siegfried [DE/DE]; Auf der Woort 19, D-4400 Münster (DE). KIRIAZIS, Leonidas [DE/DE]; Scharnhorststraße 49 a, D-4400 Münster (DE).</td><td style="width: 50%; vertical-align: top;"><b>(74) Anwalt:</b> MÜNCH, Volker; BASF Lacke + Farben AG, Patentabteilung, Postfach 61 23, D-4400 Münster (DE).  <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> BR, CA, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Mit geänderten Ansprüchen.</i></td></tr></table>			<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP92/02546 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 6. November 1992 (06.11.92) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 41 37 139.9     12. November 1991 (12.11.91) DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Glasuritstraße 1, Postfach 61 23, D-4400 Münster (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> KRAUSE, Siegfried [DE/DE]; Auf der Woort 19, D-4400 Münster (DE). KIRIAZIS, Leonidas [DE/DE]; Scharnhorststraße 49 a, D-4400 Münster (DE).	<b>(74) Anwalt:</b> MÜNCH, Volker; BASF Lacke + Farben AG, Patentabteilung, Postfach 61 23, D-4400 Münster (DE).  <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> BR, CA, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Mit geänderten Ansprüchen.</i>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP92/02546 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 6. November 1992 (06.11.92) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 41 37 139.9     12. November 1991 (12.11.91) DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Glasuritstraße 1, Postfach 61 23, D-4400 Münster (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> KRAUSE, Siegfried [DE/DE]; Auf der Woort 19, D-4400 Münster (DE). KIRIAZIS, Leonidas [DE/DE]; Scharnhorststraße 49 a, D-4400 Münster (DE).	<b>(74) Anwalt:</b> MÜNCH, Volker; BASF Lacke + Farben AG, Patentabteilung, Postfach 61 23, D-4400 Münster (DE).  <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> BR, CA, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Mit geänderten Ansprüchen.</i>			
<b>(54) Title:</b> THERMOPLASTIC SHEET CONTAINING INORGANIC FILLERS, METAL/PLASTIC COMPOSITES CONTAINING INORGANIC FILLERS, AND METHODS OF PRODUCING THE SHEET AND COMPOSITES  <b>(54) Bezeichnung:</b> ANORGANISCHE FÜLLSTOFFE ENTHALTENDE THERMOPLASTISCHE KUNSTSTOFFFOLIE, ANORGANISCHE FÜLLSTOFFE ENTHALTENDER METALL-KUNSTSTOFF-VERBUND SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG  <b>(57) Abstract</b>  The invention concerns a thermoplastic sheet containing at least 0.1 % by wt., preferably 0.5 to 6 % by wt., relative to the total weight of the plastic/filler mixture, of one or more metal powders selected from the group comprising aluminium powder, magnesium powder, zinc powder and manganese powder. The invention also concerns metal/plastic composites containing these metal powders and methods of producing the thermoplastic sheet and metal/plastic composites. The sheet and composites are suitable for use in the manufacture of packing containers.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Kunststofffolien, die mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung von Kunststoff und Füllstoff, eines oder mehrerer metallischer Pulver, ausgewählt aus Aluminiumpulver, Magnesiumpulver, Zinkpulver und Manganpulver, enthalten. Die Erfindung betrifft ebenfalls Metall-Kunststoff-Verbunde, die diese Metallpulver enthalten, sowie Verfahren zur Herstellung der thermoplastischen Kunststoff-folien und der Metall-Kunststoff-Verbunde. Die Kunststoffolien und die Metall-Kunststoff-Verbunde werden zur Herstellung von Verpackungsbehältern verwendet.				



# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				



1

1

5

10

Anorganische Füllstoffe enthaltende thermoplastische Kunststoffolie, anorganische Füllstoffe enthaltender Metall-Kunststoff-Verbund sowie Verfahren zur Herstellung

15

Die vorliegende Erfindung betrifft anorganische Füllstoffe enthaltende thermoplastische Kunststoffolien sowie anorganische Füllstoffe enthaltende Metall-Kunststoff-Verbunde sowie Verfahren zu deren Herstellung.

20

25

30

Zur Herstellung einer Dose oder eines Verschlusses für den Einsatz als Verpackungsmaterial, insbesondere für die Verpackung von Lebensmitteln, werden Bleche aus Weißblech, chromatiertem Stahl wie ECCS (electrolytic chromium-coated steel) und Aluminium in Tafel- oder Bandform beschichtet. Die Lackschicht wirkt als Schutzschicht, um das Metall vor dem Angriff des Füllgutes und daraus resultierender Korrosion einerseits zu schützen und um andererseits eine Beeinflussung des Füllgutes durch Korrosionsprodukte des Metalles zu verhindern. Selbstverständlich darf es auch durch die Lackschicht selbst, etwa durch herausgelöste Lackbestandteile, zu keiner Beeinflussung bzw. Beeinträchtigung des Füllgutes kommen, weder bei der

35



1

im Anschluß an die Abfüllung durchgeführte Sterilisierung des Füllgutes noch bei der anschließenden Lagerung der verpackten Güter, insbesondere Lebensmittel.

5

Weiterhin müssen die Lacke derart aufgebaut sein, daß sie den bei der Weiterverarbeitung der beschichteten Bleche zu Dosen oder Verschlüssen auftretenden mechanischen Beanspruchungen, etwa beim Verformen, Stanzen, Bördeln, Sicken u.ä., standhalten.

10

15

Als vorteilhaftes Verfahren für die Beschichtung von Blechen, die insbesondere zur Herstellung von Lebensmittelverpackungen eingesetzt werden, hat sich die Folienbeschichtung von Metallblechen erwiesen. So ist beispielsweise in der DE-OS 3128641 ein Verfahren zur Herstellung von Laminaten für Lebensmittelverpackungen beschrieben, bei dem das Metallblech und ein thermoplastischer Harzfilm zusammen mit einem zwischen diesen Schichten angeordneten Klebstoff auf Basis eines carboxylgruppenhaltigen Polyolefins auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Klebstoffes aufgeheizt und dann unter Anwendung von Druck zusammen abgekühlt werden, wodurch der Metall-Kunststoff-Verbund hergestellt wird.

20

25

30

Weiterhin sind auch aus der DE-OS 2912023, der GB-A-2027391 und der EP-B-31701 Lamine und aus diesen Laminaten hergestellte Lebensmittelverpackungsbehälter, insbesondere Beutel, bekannt.

35

Aus der EP-A-4633 sind opake Folien aus thermoplastischem, organischem Kunststoff bekannt, die durch biaxiales Strecken orientiert sind und 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des polymeren Kunststoffs, anorganische Teilchen, wie z.B. Titandioxid, Calciumcarbonat und Siliciumdioxid, enthalten. Die anorganischen Teilchen führen zu dem opaken Aussehen der Kunststofffolien.



1 Die EP-A-199 228 schließlich betrifft Verbundfolien,  
die zwei mit Klebstoff verbundene Kunststofffilme ent-  
halten, wobei mindestens einer der beiden Filme an  
5 seiner Innenfläche mit einer Metallschicht versehen  
ist und wobei einer der beiden Kunststofffilme ein opa-  
kes Aussehen hat durch Mikrohohlräume im Film, die  
durch anorganische Füllstoffe, wie Sulfate, Carbona-  
te, Silicate, Oxide gebildet werden. Die Verbundfolie  
10 wird empfohlen zur Verpackung von oxidationsempfind-  
lichen Lebens- und Genußmitteln. Der opake Kunst-  
stofffilm, der im wesentlichen aus Kunststoff als  
Hauptkomponente und Füllstoff besteht, wird biaxial  
gestreckt. Der transparente Kunststofffilm wird eben-  
falls bevorzugt gestreckt.  
15

Diese Kunststofffolien haben in nicht-biaxial-gestreck-  
tem Zustand schlechte Barriere-Eigenschaften, d.h.  
die Kunststofffolien sind Wasserdampf-, Säure- und all-  
gemein gasdurchlässig. Bei der Sterilisation von Kon-  
servendosen treten infolgedessen unerwünschte Korro-  
sionserscheinungen auf, z.B. sichtbare Metallsul-  
fidbildungen an der Dose.  
20

25 Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Auf-  
gabe bestand darin, Kunststofffolien zu entwickeln,  
die zur Verpackung von oxidationsempfindlichen Lebens-  
mitteln geeignet sind und die nicht unbedingt biaxial  
gestreckt werden müssen, um gute Barriere-Eigenschaf-  
30 ten zu erreichen. Aus diesen Kunststofffolien sollten  
sich Metall-Kunststoff-Verbunde herstellen lassen,  
die ebenfalls ausgezeichnete Barriere-Eigenschaften  
aufweisen sollten, vor allem hinsichtlich UV-Durch-  
lässigkeit, Wasserdampf-Durchlässigkeit und Gasdurch-  
lässigkeit sowie insbesondere Sulfiddurchlässigkeit.  
35



1 Die Aufgabe wird überraschenderweise gelöst durch ei-  
ne anorganische Füllstoffe enthaltende thermoplasti-  
sche Kunststoffolie, die dadurch gekennzeichnet ist,  
daß die Folie mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,5  
5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mi-  
schung von Kunststoff und Füllstoff, eines oder mehrerer  
metallischer Pulver, ausgewählt aus Aluminiumpul-  
ver, Magnesiumpulver, Zinkpulver und Manganpulver,  
enthält.

10

Die erfindungsgemäß verwendeten thermoplastischen  
Kunststoffe umfassen Polyolefine, Polyamide, Poly-  
ester, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Poly-  
urethane und Polycarbonate jeweils in Form einer Fo-  
15 lie oder eines Films. Sie umfassen auch zusammenge-  
setzte Folien und Filme (Verbundfolie und -filme),  
die beispielsweise erhalten werden durch gemeinsames  
Extrudieren von mindestens zwei der obengenannten Po-  
lymeren. Die bevorzugte thermoplastische Folie oder  
20 der bevorzugte thermoplastische Film umfaßt bevorzugt  
eine Folie oder einen Film aus einem Polyolefin, Poly-  
ester oder Polyamid. Derartige Folien und Filme sind  
bekannt und in einer Vielzahl auf dem Markt erhält-  
lich.

25

Derartige Polyolefinfolien werden nach bekannten Ver-  
fahren (Blasverfahren, Chill-roll Verfahren etc.) aus  
Granulaten von Homopolymeren des Ethylens und Propy-  
lens sowie Copolymeren gefertigt. Zu nennen sind Poly-  
30 ethylen niedriger Dichte (PE-LD), mittlerer Dichte  
(PE-MD), hoher Dichte (PE-HD), linear low und linear  
very low density Polyethylen (PE-LLD, PE-VLD), Polypro-  
pylen, dessen Copolymere mit Ethylen sowie die Copoly-  
meren des Ethylens mit einem oder mehreren Comonomere-  
35 ren aus den Gruppen der Vinylester, Vinylalkylether,  
ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, deren Salzen,  
Anhydriden und Estern.



1 Diese Polyolefine sind beispielsweise unter den fol-  
genden Markennamen im Handel erhältlich:  
Escorene<sup>®</sup>, Lupolen<sup>®</sup>, Lotader<sup>®</sup>, Lacqtene<sup>®</sup>, Orevac<sup>®</sup>,  
5 Lucalen<sup>®</sup>, Dowlex<sup>®</sup>, Primacor<sup>®</sup>, Surlyn<sup>®</sup>, Admer<sup>®</sup>,  
Novatec<sup>®</sup>, Sclair<sup>®</sup>, Stamylen<sup>®</sup> u.a.

Beispiele für als thermoplastische Kunststoffe geeig-  
nete Polyamide sind Polyamid 6 (Polyamid hergestellt  
10 aus  $\epsilon$ -Aminocapronsäure), Polyamid 6,6 (Polyamid her-  
gestellt aus Hexamethyldiamin und Sebacinsäure), Po-  
lyamid 66,6 (Mischpolyamid, das aus Polyamid 6 und Po-  
lyamid 6,6 besteht), Polyamid 11 (Polyamid herge-  
stellt aus  $\omega$ -Aminoundecansäure) und Polyamid 12 (Po-  
15 lyamid hergestellt aus  $\omega$ -Aminolaurinsäure oder aus  
Lauryllactam). Beispiele für Handelsprodukte sind Gri-  
lon<sup>®</sup>, Sniamid<sup>®</sup> und Ultramid<sup>®</sup>.

Bevorzugt eingesetzte Polyester sind Polyethylen-  
terephthalat, Polybutylenterephthalat sowie Polyester  
20 auf Basis von Terephthalsäure, Ethylen- und Butylen-  
glykol. Geeignet sind aber auch andere Polyester auf  
Basis von Terephthalsäure, Isophthalsäure und Phthal-  
säure und verschiedener Polyole wie z.B. Polyethylen-  
glykol und Polytetramethylenglykole unterschiedlichen  
25 Polymerisationsgrades.

Beispiele für geeignete Handelsprodukte sind Hosta-  
phan<sup>®</sup>, Melinex<sup>®</sup>, Hostadur<sup>®</sup> und Ultradur<sup>®</sup>.

30 Ein Beispiel für ein geeignetes Handelsprodukt auf Po-  
lyurethanbasis ist Elastolan<sup>®</sup> der Firma BASF AG.

Die thermoplastischen Kunststofffolien enthalten anmel-  
dungsgemäß mindestens 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Ge-  
35 samtgewicht der Mischung von Kunststoff und Füll-



1

stoff, der metallischen Pulver. Bevorzugt ist ein Gehalt von 0,5 bis 6 Gew.-% Metallpulver, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung von Kunststoff und Füllstoff. Je nach Anwendungszweck können auch Gehalte von mehr als 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung von Kunststoff und metallischem Füllstoff, sinnvoll sein. Im allgemeinen reichen jedoch Gehalte bis 6 Gew.-% aus.

5

10

Bevorzugt wird als metallisches Pulver Aluminiumpulver eingesetzt. Das Aluminiumpulver ist beispielsweise erhältlich unter der Bezeichnung "Aluminiumpulver Glanzschliff Lotos Vollton" (Eckart-Werke). Vorzugsweise liegt die mittlere Teilchengröße des Aluminiumpulvers sowie der anderen Metallpulver im Bereich von 5 bis 20  $\mu\text{m}$ , jedoch sind auch Abweichungen möglich.

15

20

Die Kunststofffolien können auch zweckmäßige Additive, wie Gleitmittel, Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Antistatica, Antiblockmittel und dergleichen in einer jeweils wirksamen Menge enthalten.

25

30

35

Die Erfindung betrifft auch das Verfahren zur Herstellung der die Metallpulver enthaltenden thermoplastischen Kunststofffolien. Dabei wird der thermoplastische Kunststoff mit dem Metallpulver vermischt und zu einer Kunststoffolie extrudiert. Die Extrusion von Kunststoffen ist ein wohlbekanntes Verfahren. Bei den Arbeiten mit den Metallpulvern ist Sorgfalt geboten hinsichtlich der bestehenden Explosionsgefahren. Es ist vorteilhaft, das Metallpulver durch Seitenbeschickung des Extruders in die Kunststoffschmelze einzuführen. Je nach der Menge an eingesetztem Metallpulver ist es aus Sicherheitsgründen ratsam, eine Entgasung des Extruders vorzunehmen. Vorzugsweise werden



1 Doppelschneckenextruder verwendet. Es ist bevorzugt,  
eine mehrstufige Extrusion zur Herstellung der Kunst-  
stofffolien durchzuführen, wobei in der ersten Extrusion-  
5 stufe das Metallpulver zusammen mit einem Teil  
des Kunststoffs unter Herstellung einer Folie mit einem  
hohen Metallpulveranteil extrudiert wird und in  
der zweiten Stufe das aus der Folie erhaltene Granulat  
mit weiterem thermoplastischen Kunststoff extru-  
diert wird. Auf diese Weise wird eine bessere Homoge-  
10 nisierung der Mischung aus Kunststoff und Metallpul-  
ver erreicht.

Die Dicke der Metallpulver enthaltenden thermoplastischen  
Kunststofffilme beträgt im allgemeinen 15 bis  
15 200  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 20 bis 100  $\mu\text{m}$ .

Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls anorganische  
Füllstoffe enthaltende Metall-Kunststoff-Verbunde,  
die dadurch gekennzeichnet sind, daß mit einem  
20 Metallblech verbundene thermoplastische Kunststoff-  
folien mindestens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis  
6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung  
von Kunststoff und Füllstoff, eines oder mehrerer  
metallischer Pulver, ausgewählt aus Aluminiumpulver,  
25 Magnesiumpulver, Zinkpulver und Manganpulver,  
enthalten.

Die metallischen Pulver können aber auch in der Haft-  
vermittlerschicht oder in der zwischen der Kunststoff-  
30 folie und dem Metallblech angeordneten Klebeschicht  
enthalten sein. So betrifft die vorliegende Erfindung  
auch Metall-Kunststoff-Verbunde, die dadurch gekennzeichnet  
sind, daß eine thermoplastische  
Kunststoffolie mit einem Metallblech verbindende  
35 Haftvermittlerschicht mindestens 0,1 Gew.-%,



1

bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung von Haftvermittler und Füllstoff, eines oder mehrerer der zuvor genannten metallischen Pulver enthält. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Metall-Kunststoff-Verbunde, die dadurch gekennzeichnet sind, daß eine zwischen einem Metallblech und einer Kunststoffolie angeordnete Klebeschicht mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung von Füllstoff und dem Festkörpergewicht der Klebeschicht, der zuvor genannten metallischen Pulver enthält.

5

10

15

20

Die mittlere Teilchengröße der Metallpulver liegt bevorzugt im Bereich von 5 bis 20  $\mu$ m. Bevorzugt wird als Metallpulver Aluminiumpulver eingesetzt. Ein geeignetes Al-Pulver ist beispielsweise unter der Bezeichnung "Aluminiumpulver Glanzschliff Lotos Vollton" erhältlich (Eckart-Werke).

25

Zur Herstellung der beschichteten Metallbleche geeignet sind Bleche einer Stärke von 0,04 bis 1 mm aus Schwarzblech, Weißblech, Aluminium und verschiedenen Eisenlegierungen, die ggf. mit einer Passivierungsschicht auf Basis von Nickel-, Chrom- und Zinkverbindungen versehen sind. Je nach Verwendungszweck sind auch Stärken von mehr als 1 mm geeignet.

30

35

Die erfindungsgemäß als Deckschicht verwendeten thermoplastischen Harzfolien oder -filme umfassen Polyolefine, Polyamide, Polyester, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyurethane und Polycarbonate jeweils in Form einer Folie oder eines Films. Sie umfassen auch zusammengesetzte Folien und Filme (Verbundfolie und -filme), die beispielsweise erhalten werden



1 durch gemeinsames Extrudieren von mindestens zwei der  
obengenannten Polymeren. Die bevorzugte thermoplasti-  
sche Folie oder der bevorzugte thermoplastische Film,  
5 die (der) die innerste Schicht (dies ist die mit den  
Füllgütern in Kontakt stehende Schicht) der Metall-  
Verbunde darstellt, umfaßt bevorzugt eine Folie oder  
einen Film aus einem Polyolefin, Polyester oder Poly-  
amid. Derartige Folien und Filme sind bekannt und in  
10 eine Vielzahl auf dem Markt erhältlich.

Derartige Polyolefinfolien werden nach bekannten Ver-  
fahren (Blasverfahren, Chill-roll Verfahren etc.) aus  
Granulaten von Homopolymeren des Ethylens und Propy-  
15 lens sowie Copolymeren gefertigt. Zu nennen sind  
Polyethylen niedriger Dichte (PE-LD), mittlerer Dich-  
te (PE-MD), hoher Dichte (PE-HD), linear low und li-  
near very low density Polyethylen (PE-LLD, PE-VLD), Po-  
lypropylen, dessen Copolymere mit Ethylen sowie die  
20 Copolymeren aus Ethylens mit einem oder mehrerer Como-  
moneren aus den Gruppen der Vinylester, Vinylalkyl-  
ether, ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, deren  
Salzen, Anhydriden und Estern.

25 Diese Polyolefine sind beispielsweise unter den fol-  
genden Markennamen im Handel erhältlich:

30 Escorene<sup>®</sup>, Lupolen<sup>®</sup>, Lotader<sup>®</sup>, Lacqtene<sup>®</sup>, Orevac<sup>®</sup>,  
Lucalen<sup>®</sup>, Dowlex<sup>®</sup>, Primacor<sup>®</sup>, Surlyn<sup>®</sup>, Admer<sup>®</sup>,  
Novatec<sup>®</sup>, Sclair<sup>®</sup>, Stamylen<sup>®</sup> u.a.

Beispiele für als Deckschicht geeignete Polyamide  
sind Polyamid 6 (Polyamid hergestellt aus  $\epsilon$ -Aminoca-  
pronsäure), Polyamid 6,6 (Polyamid hergestellt aus He-  
35 xamethyldiamin und Sebacinsäure), Polyamid 66,6  
(Mischpolyamid, das aus Polyamid 6 und Polyamid 6,6



1 besteht), Polyamid 11 (Polyamid hergestellt  
aus  $\omega$ -Aminoundecansäure) und Polyamid 12 (Polyamid  
hergestellt aus  $\omega$ -Aminolaurinsäure oder aus Lauryl-  
lactam). Beispiele für Handelsprodukte sind Grilon<sup>®</sup>,  
5 Sniamid<sup>®</sup> und Ultramid<sup>®</sup>.

Bevorzugt eingesetzte Polyester sind Polyethylenter-  
ephthalat, Polybutylenterephthalat sowie Polyester  
auf Basis von Terephthalsäure, Ethylen- und Butylen-  
10 glykol. Geeignet sind aber auch andere Polyester auf  
Basis von Terephthalsäure, Isophthalsäure und Phthal-  
säure und verschiedener Polyole wie z.B. Polyethylen-  
glykol und Polytetramethylenglykole unterschiedlichen  
Polymerisationsgrades.

15 Beispiele für geeignete Handelsprodukte sind Hosta-  
phan<sup>®</sup>, Melinex<sup>®</sup> und Hostadur<sup>®</sup>, Ultradur<sup>®</sup>.

20 Als Beispiel für ein geeignetes Handelsprodukt auf  
Polyurethanbasis sei Elastolan<sup>®</sup> der Firma BASF AG  
genannt.

Unter Haftvermittlern sollen im Gegensatz zu Klebstof-  
fen feste haftvermittelnde Kunststoffe verstanden wer-  
den, die zusammen mit dem thermoplastischen Kunst-  
stoff coextrudiert werden und auf der Innenseite des  
25 coextrudierten Kunststofffilms zu einer Haftvermittler  
schicht ausgebildet werden.

30 Als Haftvermittler können sowohl Copolymere, Terpoly-  
mere, Pfcopolymere und Ionomere sein, mit der Maß-  
gabe, daß sie Carboxyl- oder Anhydridgruppen oder  
Gruppen, die zu Carboxylgruppen hydrolysierbar sind,  
aufweisen und daß der Schmelzindex der Polymeren ge-  
35 messen bei 190°C und einer Belastung von 2,16 kg zw-  
ischen 0,1 und 30 g/10 min, bevorzugt zwischen 0,2 und  
25 g/10 min und besonders bevorzugt zwischen 0,5 und  
20 g/10 min liegt.



1 Geeignete Co- bzw. Terpolymere sind herstellbar durch  
Copolymerisation von Ethylen mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten  
Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Ita-  
5 consäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Maleinsäure  
und Fumarsäure, den entsprechenden Anhydriden oder  
den entsprechenden Estern oder Halbestern mit 1 bis 8  
C-Atomen im Alkoholrest wie z.B. die Methyl-, Ethyl-,  
Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Cyclohexyl-, Hep-  
10 tyl-, Octyl- und 2-Ethylhexylester der aufgeführten  
Säuren. Ebenfalls einsetzbar sind auch die ent-  
sprechenden Salze der aufgeführten Carbonsäuren, etwa  
die Natrium-, Kalium-, Lithium-, Magnesium-, Cal-  
cium-, Zink- und Ammoniumsalze. Bevorzugt eingesetzt  
15 werden die Carbonsäuren und ihre Anhydride.

Weiterhin können bei der Copolymerisation noch weite-  
re, mit Ethylen und den ungesättigten Carbonylverbin-  
dungen copolymerisierbare Monomere eingesetzt werden.  
20 Geeignet sind beispielsweise Alphaolefine mit 3 bis  
10 C-Atomen, Vinylacetat und Vinylpropionat.

Die Mengen der eingesetzten Monomeren werden dabei so  
gewählt, daß das entsprechende Polymer einen Carboxyl-  
25 gruppengehalt von 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 2 bis  
20 Gew.-%, aufweist und daß der Gehalt an Ethylenein-  
heiten im Polymer bis zu 99,9 Gew.-%, bevorzugt zwi-  
schen 75 und 95 Gew.-%, beträgt.

30 Geeignete Pfropfcopolymere sind herstellbar durch  
Pfropfung von mindestens einem Polymeren aus der Grup-  
pe der Polyolefine mit bis 10 Gew.-%, bevorzugt bis  
zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monome-  
ren, mindestens eines Monomeren aus der Gruppe  
35 der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren, deren Anhydride,  
deren Estern oder Salzen in Gegenwart oder Abwesen-



1

heit von Peroxiden. Beispiele von geeigneten Polyole-  
finen sind die bereits bei der Beschreibung der Deck-  
schichten dieser Beschreibung aufgeführten Polyole-  
5 fine. Beispiele für geeignete Carbonylverbindungen  
sind die oben bei der Beschreibung der Haftvermittler  
auf Copolymerbasis aufgeführten Carbonylverbindungen.

10

Die als Haftvermittlerschicht eingesetzten Ionomeren  
sind herstellbar durch die bereits oben beschriebene  
Copolymerisation von Ethylen und ggf. weiteren Monome-  
ren mit Salzen  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren oder  
durch partielle Neutralisation von den bereits oben  
beschriebenen carbonsäurehaltigen Co-, Ter- und  
15 Pfropfpolymeren mit Salzen, Oxiden und Hydroxiden von  
Natrium, Kalium, Lithium, Magnesium, Calcium, Zink  
und Ammonium. Die Neutralisation kann in der Schmelze  
oder in der Lösung durchgeführt werden. Die Menge an  
basischer Verbindung wird dabei so gewählt, daß der  
20 Neutralisationsgrad des Polymers zwischen 0,1 und  
99 %, bevorzugt zwischen 0,1 und 75 % und ganz beson-  
ders bevorzugt zwischen 0,1 und 40 % liegt.

25

Es kommen auch Haftvermittler auf Polyurethanbasis in  
Frage.

30

Sowohl die Haftvermittlerschicht als auch die thermo-  
plastische Kunststoffschicht können noch übliche Addi-  
tive wie z.B. innere und äußere Gleitmittel, Anti-  
blockmittel, Stabilisatoren, Antioxidantien, Pigmen-  
te, Kristallisationshilfsmittel und dergleichen ent-  
halten. Diese Additive werden in den für die Herstel-  
lung, Verarbeitung, Konfektionierung und Anwendung  
notwendigen Mengen in Form von Pulver, Puder, Perlen  
35 oder einem direkt in dem entsprechenden Polymer einge-  
arbeiteten Konzentrat eingesetzt. Nähere Angaben zu



1 den üblicherweise eingesetzten Mengen und Beispiele  
für geeignete Additive sind beispielsweise dem Gäch-  
ter-Müller, Kunststoffadditive, Carl-Hanser Verlag zu  
5 entnehmen. Bevorzugt werden diese Additive in die  
thermoplastische Kunststoffschicht eingearbeitet.

Die ggf. verwendeten Klebstoffe werden vorzugsweise  
durch Auftragen aus Lösungen oder Dispersionen in Was-  
10 ser oder organischen Lösungsmitteln aufgebracht. Die  
Lösungen oder die Dispersionen haben in der Regel ei-  
nen Klebstoffgehalt von etwa 5 bis 60 Gew.-%. Die auf-  
gebrachte Klebstoffmenge beträgt in der Regel etwa 1  
bis 10 g/m<sup>2</sup> Fläche. Besonders geeignete Klebstoffe  
15 sind die synthetischen Klebstoffe, bestehend aus ther-  
moplastischen Harzen wie Celluloseester, Cellulose-  
ether, Alkyl- oder Acrylester, Polyamide, Polyuretha-  
ne und Polyester, aus wärmehärtenden Harzen wie Epoxy  
harzen, Harnstoff/Formaldehydharzen, Phenol/Formalde-  
20 hydharzen und Melamin-Formaldehydharzen oder aus syn-  
thetischen Kautschuken.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch mehrere Ver-  
fahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Me-  
25 tall-Kunststoff-Verbunde.

So ist ein Herstellungsverfahren dadurch gekennzeich-  
net, daß die Mischung aus thermoplastischem Kunst-  
stoff und metallischem Pulver extrudiert wird und die  
30 entstandene Kunststoffolie mittels einer Klebeschicht  
auf das Metallblech aufkaschiert wird. Weiterhin kann  
aber auch die Mischung aus thermoplastischem Kunst-  
stoff und metallischem Pulver zusammen mit einem Haft-  
vermittler coextrudiert werden. Bei diesem Vorgang  
35 wird auf der Innenseite des Metallpulver enthaltenden  
Kunststofffilms eine Haftvermittlerschicht ausgebil-  
det. Anschließend wird die erhaltene Kunststoffolie auf  
ein Metallblech auflaminiert.



1

Darüber hinaus ist aber auch ein Verfahren zur Herstellung der Metall-Kunststoff-Verbunde möglich, bei dem der thermoplastische Kunststoff zusammen mit einer Mischung aus Haftvermittler und metallischem Pulver coextrudiert wird, ein Metallblech aufgeheizt wird und die Kunststoffolie auf das Metallblech auflaminiert wird.

5

10

Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung ein Herstellungsverfahren von Metall-Kunststoff-Verbunden, bei dem die durch Extrusion erhaltene Kunststoffolie mittels einer Klebeschicht, welche das Metallpulver enthält, auf das Metallblech aufkaschiert wird.

15

Die Verfahren zur Herstellung der mit einer Kunststoffolie beschichteten Metallbleche sind allgemein bekannt, so daß an dieser Stelle darauf nicht näher eingegangen werden muß.

20

Bezüglich geeigneter Klebstoffe und Haftvermittler wird auf die zuvor beschriebenen Klebstoffe und Haftvermittler verwiesen.

25

Die erfindungsgemäßen Kunststoffolien und Metall-Kunststoff-Verbunde weisen auch ohne biaxiale Orientierung der Kunststofffilme hervorragende Barriere-Eigenschaften, d.h. eine geringe Lichtdurchlässigkeit, eine geringe Wasserdampf- und Gasdurchlässigkeit auf.

30

Sie sind daher hervorragend geeignet für die Verpackung von Lebens- und Genußmitteln, wobei sie bevorzugt zur Verpackung oxidationsempfindlicher Lebens- und Genußmittel verwendet werden.

35

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:



1     Beispiel 1

Polypropylen-Granulat (Novolen 3225 MCX der BASF AG)  
wird mit 0,1, 0,5, 1, 2, 4, 6, 8 und 10 Gew.-%

5     Aluminiumpulver, bezogen auf das Gesamtgewicht von  
Polypropylen und Al-Pulver, vermischt (Vorsicht:  
Explosionsgefahr) und bei ca. 180°C Walzentemperatur  
(Zweiwalzengerät) aufgeschmolzen und homogenisiert.  
10    Die Mischungen werden zu Folien verpreßt und mittels  
eines 2K-Polyurethan-Klebers oder eines  
Haftvermittlers (Haftvermittler auf Basis mit  
Maleinsäureanhydrid gepfropf. Polypropylen) auf  
Weißblech auflaminiert und zu Konservendosen oder  
15    Deckeln gestanzt.

Die Dicke der Folien wurde variiert und beträgt 30,  
50, 100, 200 µm.

20    Es werden mehrere Konservendosen bzw. Deckel, die  
ein- oder beidseitig mit Folie beschichtet sind, her-  
gestellt und mit verschiedenen Lösungen, wie z.B.  
NaCl-, Essig-, NaCl- und Essig-, Milchsäure-Lösung,  
Tierfutter (Shappi, Sheba), Tomatenmark u.ä. gefüllt  
und verschlossen. Die Konservendosen werden bei 121°C  
25    30 Minuten lang oder bei 130°C 1 Stunde lang sterili-  
siert, geöffnet und anschließend wird auf Marmorie-  
rung (Schwarzfärbung des Metalls) bzw. werden even-  
tuell auftretende Korrosionserscheinungen untersucht.

30    Ergebnis: Bei allen Versuchen wird keine Marmorierung  
bzw. werden keine Korrosionserscheinungen festge-  
stellt, während bei den entsprechenden Versuchen ohne  
Aluminiumpulver deutliche Marmorierungserscheinungen  
erkennbar sind.

35



1    Beispiel 2:

Es wird verfahren wie in Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß das Aluminiumpulver nicht mit dem Polypropylen-Granulat vermischt wird, sondern mit Hilfe eines automatischen Pulverdosierers der Polypropylen-schmelze während der Extrusion zudosiert wird. Bei dieser Verfahrensweise ist eine Explosion ausgeschlossen. Die Ergebnisse bezüglich Marmorierung bzw. Korrosionserscheinungen entsprechen den Ergebnissen aus  
10    Beispiel 1.

Beispiel 3:

15    Es wird verfahren wie in Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß an Stelle des Polypropylens Novolen 3225 MCX der BASF AG eine 1 : 1-Mischung aus dem Polypropylen Novolen 1100 und Novolen 1125 (beide von der Firma BASF AG) verwendet wird.  
20

Die Ergebnisse hinsichtlich Marmorierung bzw. Korrosion entsprechen den Ergebnissen aus Beispiel 1 und 2.

25    Beispiel 4

Es werden Monofolien und aus mehreren Schichten bestehende Coexfolien hergestellt, wobei als Trägermaterial das Polyethylen Lupolen® (BASF AG), das Polypropylen Novolen® 1100 und 1125 (1 : 1; Fa. BASF AG),  
30    das Polyamid Ultramid® (BASF AG), des Polybutylente-

35



1

rephthalat Ultradur<sup>®</sup> B (BASF AG) sowie Mischungen bei den Coexfolien eingesetzt werden. Als Haftvermittler wird das unter der Handelsbezeichnung Lucalen<sup>®</sup>

5

(BASF AG) bekannte Material zusammen mit dem Trägermaterial coextrudiert. Aluminiumpulver wird in Anteilen von 0,1, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 6,0 und 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Trägermaterial und Aluminiumpulver bzw. von Haftvermittler und Aluminiumpul-

10

ver, sowohl in die Trägerschichten als auch in die Haftvermittler eingearbeitet. Die auf Weißblech auf laminierten Folien werden jeweils zu Konservendosen gestanzt. Die Konservendosen werden mit den in Beispiel 1 genannten Lösungen gefüllt und verschlossen. Die Dosen wurden bei 121°C 30 Minuten lang oder bei 130°C 1 Stunde lang sterilisiert, geöffnet und auf Marmorierung bzw. Korrosionserscheinungen untersucht.

15

20

Ergebnis: Bei allen Versuchen wird keine Marmorierung bzw. werden keine Korrosionserscheinungen festgestellt, während bei entsprechenden Versuchen ohne Aluminium deutliche Marmorierungserscheinungen feststellbar sind.

25

30

35



## 1 Patentansprüche

- 5 1. Anorganische Füllstoffe enthaltende thermoplastische Kunststoffolie, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffolie mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung von Kunststoff und Füllstoff, eines oder mehrerer metallischer Pulver, 10 ausgewählt aus Aluminiumpulver, Magnesiumpulver, Zinkpulver und Manganpulver, enthält.
- 15 2. Anorganische Füllstoffe enthaltender Metall-Kunststoff-Verbund, dadurch gekennzeichnet, daß eine mit einem Metallblech verbundene thermoplastische Kunststoffolie mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung von thermoplastischem Kunststoff und 20 Füllstoff, eines oder mehrerer metallischer Pulver, ausgewählt aus Aluminiumpulver, Magnesiumpulver, Zinkpulver und Manganpulver, enthält.
- 25 3. Anorganische Füllstoffe enthaltender Metall-Kunststoff-Verbund, dadurch gekennzeichnet, daß eine thermoplastische Kunststoffolie mit einem Metallblech verbindende Haftvermittlerschicht mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung von 30 Haftvermittler und Füllstoff, eines oder mehrerer metallischer Pulver, ausgewählt aus Aluminiumpulver, Magnesiumpulver, Zinkpulver und Manganpulver, enthält.

35



- 1      4. Anorganische Füllstoffe enthaltender Metall-Kunst-  
stoff-Verbund, dadurch gekennzeichnet, daß eine  
zwischen einem Metallblech und einer Kunststofffo-  
lie angeordnete Klebeschicht mindestens  
5      0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen  
auf das Gesamtgewicht der Mischung von Füllstoff  
und dem Festkörpergewicht der Klebeschicht, eines  
oder mehrerer metallischer Pulver, ausgewählt aus  
Aluminiumpulver, Magnesiumpulver, Zinkpulver und  
10      Manganpulver, enthält.
5. Thermoplastische Kunststoffolie oder  
Metall-Kunststoff-Verbund nach Anspruch 1, 2, 3  
oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere  
15      Teilchengröße des metallischen Pulvers im Bereich  
von 5 bis 20  $\mu\text{m}$  liegt.
6. Verfahren zur Herstellung der thermoplastischen  
Kunststoffolie nach Anspruch 1 oder 5, dadurch ge-  
20      kennzeichnet, daß die Mischung aus dem thermopla-  
stischen Kunststoff und dem metallischen Pulver  
extrudiert wird.
7. Verfahren zur Herstellung des Metall-Kunst-  
25      stoff-Verbundes nach Anspruch 2 oder 5, dadurch  
gekennzeichnet, daß entweder die Mischung aus  
thermoplastischem Kunststoff und metallischem  
Pulver extrudiert wird und die erhaltene  
Kunststoffolie mittels einer Klebeschicht auf das  
30      Metallblech aufkaschiert wird oder die Mischung  
aus thermoplastischem Kunststoff und metallischem  
Pulver zusammen mit einem Haftvermittler  
coextrudiert wird, das Metallblech aufgeheizt  
wird und die Kunststoffolie auf das Metallblech  
35      auflaminiert wird.



- 1      8. Verfahren zur Herstellung des Metall-Kunststoff-  
Verbundes nach Anspruch 3 oder 5, dadurch  
gekennzeichnet, daß ein thermoplastischer  
Kunststoff zusammen mit einer Mischung aus  
5      Haftvermittler und metallischem Pulver  
coextrudiert wird, das Metallblech aufgeheizt  
wird und die Kunststoffolie auf das Metallblech  
auflaminiert wird.
- 10      9. Verfahren zur Herstellung des Metall-Kunst-  
stoff-Verbundes nach Anspruch 4 oder 5, dadurch  
gekennzeichnet, daß die durch Extrusion erhaltene  
Kunststoffolie mittels einer das Metallpulver  
15      enthaltenden Klebeschicht auf das Metallblech auf-  
kaschiert wird.
- 20      10. Verwendung der thermoplastischen Kunststoffolie  
noch Anspruch 1 oder 5 zur Herstellung von Ver-  
packungsbehältern.
- 25      11. Verwendung der Metall-Kunststoff-Verbunde nach An-  
spruch 2, 3, 4 oder 5 zur Herstellung von Ver-  
packungsbehältern.
- 30
- 35



## GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 5. April 1993 (05.04.93) eingegangen;  
ursprüngliche Ansprüche 1,6 und 10 gestrichen;  
weitere Ansprüche geändert und neu numeriert als Ansprüche 1-8 (3 Seiten)]

1. Anorganische Füllstoffe enthaltender Metall-Kunst-  
stoff-Verbund, dadurch gekennzeichnet, daß eine  
mit einem Metallblech verbundene thermoplastische  
Kunststoffolie mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt  
0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht  
der Mischung von thermoplastischem Kunststoff und  
Füllstoff, eines oder mehrerer metallischer  
Pulver, ausgewählt aus Aluminiumpulver,  
Magnesiumpulver, Zinkpulver und Manganpulver,  
enthält.
2. Anorganische Füllstoffe enthaltender Metall-Kunst-  
stoff-Verbund, dadurch gekennzeichnet, daß eine  
eine thermoplastische Kunststoffolie mit einem  
Metallblech verbindende Haftvermittlerschicht  
mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%,  
bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung von  
Haftvermittler und Füllstoff, eines oder mehrerer  
metallischer Pulver, ausgewählt aus Aluminiumpul-  
ver, Magnesiumpulver, Zinkpulver und Manganpulver,  
enthält.
3. Anorganische Füllstoffe enthaltender Metall-Kunst-  
stoff-Verbund, dadurch gekennzeichnet, daß eine  
zwischen einem Metallblech und einer Kunststoffo-  
lie angeordnete Klebeschicht mindestens  
0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen



- 5 auf das Gesamtgewicht der Mischung von Füllstoff und dem Festkörpergewicht der Klebeschicht, eines oder mehrerer metallischer Pulver, ausgewählt aus Aluminiumpulver, Magnesiumpulver, Zinkpulver und Manganpulver, enthält.
- 10 4. Metall-Kunststoff-Verbund nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Teilchengröße des metallischen Pulvers im Bereich von 5 bis 20  $\mu\text{m}$  liegt.
- 15 5. Verfahren zur Herstellung des Metall-Kunststoff-Verbundes nach Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß entweder die Mischung aus thermoplastischem Kunststoff und metallischem Pulver extrudiert wird und die erhaltene Kunststoffolie mittels einer Klebeschicht auf das Metallblech aufkaschiert wird oder die Mischung aus thermoplastischem Kunststoff und metallischem Pulver zusammen mit einem Haftvermittler
- 20 coextrudiert wird, das Metallblech aufgeheizt wird und die Kunststoffolie auf das Metallblech auflaminiert wird.
- 25 6. Verfahren zur Herstellung des Metall-Kunststoff-Verbundes nach Anspruch 2 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein thermoplastischer Kunststoff zusammen mit einer Mischung aus Haftvermittler und metallischem Pulver
- 30 coextrudiert wird, das Metallblech aufgeheizt wird und die Kunststoffolie auf das Metallblech auflaminiert wird.
- 35 7. Verfahren zur Herstellung des Metall-Kunststoff-Verbundes nach Anspruch 3 oder 4, dadurch



gekennzeichnet, daß die durch Extrusion erhaltene Kunststoffolie mittels einer das Metallpulver enthaltenden Klebeschicht auf das Metallblech aufkaschiert wird.

5

8. Verwendung der Metall-Kunststoff-Verbunde nach Anspruch 1 bis 4 zur Herstellung von Verpackungsbehältern.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/02546

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.<sup>5</sup> C08K 3/08, B32B 27/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.<sup>5</sup> C08K B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB, A, 1408981 (MONSANTO LIMITED), 8 October 1975 (08.10.75), claims 1-18	1,5,6,10
Y	---	2-4,7-9,11
Y	EP, A2, 0199228 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT), 29 October 1986 (29.10.86), claims 1,9 and 10	2-4,7-9,11
X	GB, A, 1598724 (PLM AB), 23 September 1981 (23.09.81), page 1, line 61 - page 2, line 2	1,6,10
X	CA, A, 1043931 (DU PONT OF CANADA LIMITED), 5 December 1978 (05.12.78), claims 1 and 7	1,10
	-----	

☐

Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 February 1993 (05.02.93)

Date of mailing of the international search report

18 February 1993 (18.02.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.



SA 467

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

08/01/93

International application No.

PCT/EP 92/02546

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB-A-	1408981	08/10/75	NONE		
EP-A2-	0199228	29/10/86	DE-A-	3514569	23/10/86
			DE-A-	3681321	17/10/91
GB-A-	1598724	23/09/81	AT-B-	363331	27/07/81
			DE-A-	2819767	16/11/78
			FR-A,B-	2390344	08/12/78
			JP-A-	54016282	06/02/79
			NL-A-	7805170	15/11/78
			SE-B-	414486	04/08/80
			SE-A-	7705605	14/11/78
			US-A-	4427122	24/01/84
CA-A-	1043931	05/12/78	NONE		



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/02546

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC5: C08K 3/08, B32B 27/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC5: C08K B32B

Recherche, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## WORLD PATENTS INDEX

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB, A, 1408981 (MONSANTO LIMITED), 8 Oktober 1975 (08.10.75), Ansprüche 1-18	1,5,6,10
Y	--	2-4,7-9,11
Y	EP, A2, 0199228 (HOECHST AKTIENGESellschaft), 29 Oktober 1986 (29.10.86), Ansprüche 1,9 and 10	2-4,7-9,11
X	GB, A, 1598724 (PLM AB), 23 September 1981 (23.09.81), Seite 1, Zeile 61 - Seite 2, Zeile 2	1,6,10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.

☒ Siehe Anhang Patentfamilie.

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist


Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

5 Februar 1993

18.02.93

Name and mailing address of the ISA/


 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL-2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Jack Hedlund



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/02546

## C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CA, A, 1043931 (DU PONT OF CANADA LIMITED), 5 Dezember 1978 (05.12.78), Ansprüche 1 and 7  -----  -----	1, 10.



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören  
08/01/93

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/02546

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB-A-	1408981	08/10/75	KEINE		
EP-A2-	0199228	29/10/86	DE-A-	3514569	23/10/86
			DE-A-	3681321	17/10/91
GB-A-	1598724	23/09/81	AT-B-	363331	27/07/81
			DE-A-	2819767	16/11/78
			FR-A,B-	2390344	08/12/78
			JP-A-	54016282	06/02/79
			NL-A-	7805170	15/11/78
			SE-B-	414486	04/08/80
			SE-A-	7705605	14/11/78
			US-A-	4427122	24/01/84
CA-A-	1043931	05/12/78	KEINE		